

JP5259507**Patent number:** JP5259507**Publication date:** 1993-10-08**Inventor:****Applicant:****Classification:****- international:** H01L33/00; H05B33/00; H01L33/00; H05B33/00; (IPC1-7): H05B33/00; H01L33/00**- european:****Application number:** JP19910070288 19910312**Priority number(s):** JP19910070288 19910312[Report a data error here](#)**Abstract of JP5259507**

PURPOSE: To realize short wavelength of emission spectrum of an amorphous silicon thin film LED by inserting an insulating layer which consists of an amorphous silicon nitride film having band gap of a specified value or more to a p/i interface and i/n interface. **CONSTITUTION:** A p-type silicon carbon film containing fine crystal is first deposited on a glass substrate 1 whereon SnO₂ 2 is deposited as a transparent electrode using an ECRCVD device. Then, an amorphous silicon nitride film 4 having a band gap of 3.5eV or more is deposited using a parallel plane type high frequency plasma CVD device. Then, an i-type amorphous hydrogenated silicon carbon film 5 is deposited using a parallel plane type high frequency plasma CVD device. Thereafter, a silicon nitride film 6 which is the same as p/i interface is deposited by a thickness of the film. An n-type silicon carbon film 7 containing fine crystal is deposited using the ECRCVD device. Lastly, aluminum is metallized by a vacuum metallization device to form an electrode 8. Thereby, a good interface is formed and short wavelength of emission spectrum is realized.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-259507

(43) 公開日 平成5年(1993)10月8日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 L 33/00

// H 0 5 B 33/00

識別記号

庁内整理番号

A 8934-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-70288

(22) 出願日 平成3年(1991)3月12日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 三村 秀典

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社第一技術研究所内

(72) 発明者 勝野 正和

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社第一技術研究所内

(72) 発明者 二木 登史郎

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社第一技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 萩原 康弘 (外1名)

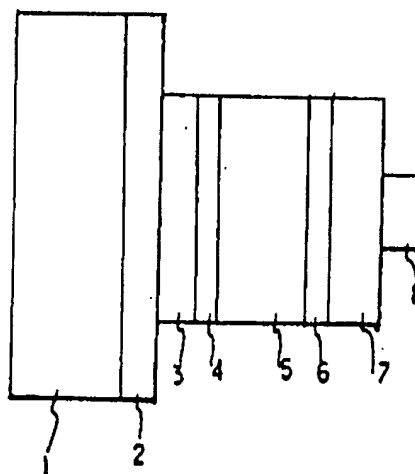
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜発光素子とその作製方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、短波長(400nm)まで発光可能な非晶質シリコン系薄膜LEDを提供するものである。

【構成】 p型及びn型の微結晶を含有するシリコンカーボン膜を電荷注入層としてもつ非晶質シリコン系薄膜LEDにおいて、i/n、p/i界面に非晶質シリコン窒化膜の絶縁膜を数十オングストローム挿入し、電子サイクロトロン化学堆積法(ECRCVD)で微結晶を含有するシリコンカーボン膜を作製する際の、活性な水素によるエッチング性のダメージを低減することにより、p層及びn層からの高いエネルギーを持った正孔及び電子の注入を実現し、発光スペクトルを短波長化した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明または透光性である2つの電極層を備え、前記2つの電極層間に、順にp型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜、バンドギャップが3.5 eV以上の非晶質シリコン窒化膜、i型の水素化非晶質シリコンカーボン膜、バンドギャップが3.5 eV以上非晶質シリコン窒化膜、n型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜を設けたことを特徴とする薄膜発光素子。

【請求項2】 i型の水素化非晶質シリコンカーボン膜に代えてi型の水素化非晶質カーボン膜とした請求項1記載の薄膜発光素子。

【請求項3】 p型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜と、n型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜を、電子サイクロトロン化学堆積(ECRCVD)法により、成膜時のガス圧力を 2.5×10^{-3} Torr から 5×10^{-2} Torr として作製する、請求項1または請求項2記載の薄膜発光素子の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、大面積ディスプレイ等に用いることのできる非晶質薄膜発光素子、特に注入型発光素子(LED)に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非晶質シリコン系半導体は、大面積化が容易なこと、バンドギャップを連続的に変化できること等の特徴を有し、この非晶質シリコン系半導体を用いた薄膜LEDが、大面積でかつ赤から青までの光を目的に応じて出すLEDとして研究されている。しかしながら、従来の非晶質シリコン系薄膜LEDは、発光色のスペクトルが400 nm付近までは得られないという問題があった。短波長の発光スペクトルが得られない主な理由は次のとおりである。

【0003】通常、発光層としてバンドギャップが2.5 eVから3.5 eVのものを、短波長の発光を得ようとするほど広いバンドギャップのものをを用いているが、これまでの非晶質シリコン系薄膜LEDでは、この発光層であるi型(真性半導体)の水素化非晶質シリコンカーボン膜またはi型の水素化非晶質カーボン膜のバンドギャップに比較し、電荷(正孔または電子)の注入層であるp層及びn層のバンドギャップが狭く、その結果注入された正孔と電子の再結合の際のエネルギー差が小さくなり、短波長の発光スペクトルが得られなかった。p層およびn層のバンドギャップを単に広くすることは可能であるが、バンドギャップを広くすると、p層及びn層の抵抗率が増加し非晶質シリコン系薄膜LEDの注入層としての有効な動作が困難となる。

【0004】このような事情から、広いバンドギャップで低抵抗な材料の開発が行われ、電子サイクロトロン化学堆積法(ECRCVD法)を用い、高水素希釈条件で

成膜ガスを分解することにより、バンドギャップ2.3 eV以上、導電率 10^{-3} S/cm以上の特性を示す微結晶を含有するシリコンカーボン膜が開発された。そして、この微結晶を含有するシリコンカーボン膜は非晶質シリコン系薄膜LEDのp層またはn層に用いられ、その結果黄色発光する非晶質シリコン系薄膜LEDが実現されたが、それ以上の短波長化は実現できなかった(Dusit Kruangam et al., Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 97 and 98, 1987, p. 293-296)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、非晶質シリコン系薄膜LEDの発光スペクトルの短波長化を目的としたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも一方が透明または透光性である2つの電極層を備え、前記の2つの電極層間に、順にp型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜、バンドギャップが3.5 eV以上の非晶質シリコン窒化膜、i型の水素化非晶質シリコンカーボン膜、バンドギャップが3.5 eV以上の非晶質シリコン窒化膜、n型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜を設けたことを特徴とする薄膜発光素子である。また、前記のi型の水素化非晶質シリコンカーボン膜に代えてi型の水素化非晶質カーボン膜としたことを特徴とする薄膜発光素子である。

【0007】さらにはp型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜と、n型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜を電子サイクロトロン化学堆積(ECRCVD)法により、成膜時のガス圧力を 2.5×10^{-3} Torr から 5×10^{-2} Torr として作製する、前記2つの薄膜発光素子の作製方法である。本発明における透明または透光性の電極層は薄膜発光素子内で発生した光を外に取り出すためのものであり、例えばSnO₂膜、ITO膜、半透明金属膜等のこれまで知られているものを用いることができる。

【0008】

【作用】従来の微結晶を含有するシリコンカーボン膜をp層またはn層に用いた非晶質シリコン系薄膜LEDで、短波長の発光スペクトルが得られなかった理由は、本発明者らの実験に基づく次のとおりであると考えられる。前記の論文に示されているようにp層またはn層のどちらか一方のみを微結晶を含有するシリコンカーボン膜とする場合には、どちらか一方の電荷注入レベルが低いために、短波長の発光スペクトルは得られない。それではp層およびn層に、微結晶を含有するシリコンカーボン膜を用いると、短波長の発光スペクトルが得られるのではないかと考えられる。

【0009】しかし、この場合は、例えばpinと膜堆

積をする場合を想定し、n層に微結晶を含有するシリコンカーボン膜を用いると、微結晶を含有するシリコンカーボン膜はECRCVD法で高水素希釈条件で作製され、かつその成膜時の圧力が 7.4×10^{-4} Torrと低圧力のため、i/n界面のi層が平均自由行程の長い活性な水素にさらされ、エッチング性のダメージを受ける。その結果i/n界面に欠陥が多数発生し、n層から良好に電子が注入されなくなる。このように、p層、n層共に微結晶を含有するシリコンカーボン膜としても、良好な界面が得られず、p層に非晶質シリコンカーボン膜を用いた場合より多少短波長にスペクトルが延びるだけで大幅な改善とはならない。nipと堆積する場合には、p層の堆積初期にi層にダメージを与え、正孔の注入が良好に行われなくなるため、結果としては同様である。

【0010】そこで、本発明者らはダメージを防ぐ方法を検討し、p/i界面及びi/n界面にバンドギャップが3.5 eV以上の非晶質シリコン窒化膜からなる絶縁層を挿入することが、ダメージ防止に対して非常に有効であることを見だし、本発明を完成した。非晶質シリコン窒化膜のバンドギャップは、その光吸収係数が $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ を示す光のエネルギー値として決定される。また、バンドギャップ3.5 eV以上の非晶質シリコン窒化膜は、例えば平行平板型高周波プラズマCVD装置により、ガス圧力0.4 Torr、高周波出力24 W、基板温度180度Cの条件下で、成膜ガス比 NH_3/SiH_4 を2以上とすることにより作製され、適宜成膜条件を設定すればよい。

【0011】非晶質シリコン窒化膜の絶縁膜は、ECRCVD法で微結晶を含有するシリコンカーボン膜を作製する際の、水素によるエッチング性のダメージを防止する役目を果たすわけであるから、pinの場合はi/n界面、nipの場合はi/p界面のみに挿入すれば良いわけであるが、たとえばpinの場合にi/n界面にのみ挿入すると、この絶縁層の抵抗が高いため電界がi/n界面に集中し、p/i界面に電圧が印加され難くなり、正孔の注入が阻害される。そのため、本発明ではp/i、i/n両側に、同じ膜質で同膜厚のシリコン窒化膜を挿入することが重要である。

【0012】なお、非晶質シリコン系薄膜LEDにおいて、p型非晶質シリコンカーボン膜/i型非晶質シリコンカーボン膜界面、i型非晶質シリコンカーボン膜/n型非晶質シリコンカーボン膜界面の片方または両方に非晶質シリコン窒化膜を挿入し、この非晶質シリコン窒化膜をホットキャリアトンネリング注入層として用い発光強度を強めた論文があるが(Dusit Kruangam et al., IEEE Transaction on Electron Devices, Vol. 35, 1988, p. 957)、本発明はp層、n層に微結晶を含有するシリコンカーボン膜を用いた際に

有効になる技術であり、本質的に異なるものである。

【0013】ちなみに、非晶質シリコン窒化膜をホットキャリアトンネリング注入層として用い発光強度を強めた論文では非晶質シリコン窒化膜の膜厚は100オングストロームが最適であるが、本発明では10オングストローム以上80オングストローム以下、より好ましくは20オングストローム以上50オングストローム以下が適している。これは、10オングストローム未満であると微結晶を含有するシリコンカーボン膜を堆積する際のダメージを防ぐ効果が小さいためであり、また80オングストロームを越えると、非晶質シリコン窒化膜の絶縁性が強くなり、電子及び正孔がi型非晶質シリコンカーボン膜へ注入されにくくなるためである。

【0014】本発明は、少なくとも一方が透明または透光性である2つの電極層を備え、前記の2つの電極層間に、p型及びn型の微結晶を含有するシリコンカーボン膜を電荷注入層として、i型の水素化非晶質シリコンカーボン膜を発光層として用いた薄膜発光素子において、バンドギャップが3.5 eV以上の非晶質シリコン窒化膜を、p/i界面及びi/n界面に挿入することにより、p層から正孔が、n層から電子が高いエネルギーレベルから注入でき、発光スペクトルを短波長まで延ばすことができる。

【0015】なお、i層に水素化非晶質シリコンカーボン膜を用いた場合より、水素化非晶質カーボン膜を用いた方がそのバンドギャップが広いと、更に短波長までスペクトルを延ばすことができる。また、本発明においてp型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜と、n型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜をECRCVD法により作製する際に、成膜時のガス圧力を 2.5×10^{-3} Torrから 5×10^{-2} Torrと従来に比べて高くすると、活性な水素の平均自由行程が短くなることにより、前記の活性な水素によるエッチング性のダメージが低減され、10オングストローム程度の非晶質シリコン窒化膜の絶縁膜でも十分に良質な界面を形成できる。より薄い非晶質シリコン窒化膜の絶縁膜は、電子及び正孔のi型非晶質シリコンカーボン膜への注入を容易とし、素子の低駆動電圧化を実現する。

【0016】

【実施例】実施例1

以下に本発明の実施例を図1、図2を参照し説明する。図1は本発明の非晶質シリコン系薄膜LEDの構造図である。透明電極として SnO_2 を堆積したガラス基板1の上には、p型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜3を150オングストローム堆積した。堆積装置はECRCVD装置で、堆積条件はガス圧力 1×10^{-3} Torr、マイクロ波周波数2.45 GHz、マイクロ波出力300 W、磁気コイル電流16 A、基板温度250度C、成膜ガス比 $\text{SiH}_4:\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{B}_2\text{H}_6=1:1:80:0.01$ である。

5

【0017】次にバンドギャップが5.7 eVの非晶質シリコン窒化膜4を平行平板型高周波プラズマCVD装置を用い40オングストローム堆積した。堆積条件は、ガス圧力0.4 Torr、高周波出力24W、基板温度180度C、成膜ガス比 $\text{SiH}_4:\text{NH}_3=1:20$ である。次に、i型水素化非晶質シリコンカーボン膜5を平行平板型高周波プラズマCVD装置を用い、500オングストローム堆積した。堆積条件はガス圧力1 Torr、高周波出力35W、基板温度180度C、成膜ガス比 $\text{SiH}_4:\text{C}_2\text{H}_4=3:7$ である。

【0018】次にp/i界面と同じシリコン窒化膜6を同膜厚だけ同条件で堆積した。次に、n型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜7をECRCVD装置を用い、300オングストローム堆積した。堆積条件は、ガス圧力 1×10^{-3} Torr、マイクロ波周波数2.45 GHz、マイクロ波出力300W、磁気コイル電流16 A、基板温度250度C、成膜ガス比 $\text{SiH}_4:\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{PH}_3=1:1:80:0.01$ である。最後に真空蒸着装置でアルミを蒸着し電極8とした。図2に印可電圧17V、電流密度1A/平方センチメートルにおける発光スペクトルを示す。発光スペクトルは400nmから800nmまで幅広く得られており、本発明により発光スペクトルが短波長側に延びていることがわかる。なお、この発光は肉眼では白色である。

【0019】実施例2

実施例1記載の非晶質シリコン系薄膜LEDにおいて、i型の水素化非晶質シリコンカーボン膜に代えて、平行平板高周波プラズマCVD装置を用いて、ガス圧力1.0 Torr、高周波出力100W、基板温度150度C、成膜ガス C_2H_4 100パーセントの堆積条件で作製したi型の水素化非晶質カーボン膜を発光層に同膜厚で用いたところ、波長400nmでの発光強度を25パーセント増加させることができた。

【0020】実施例3

実施例1記載の非晶質シリコン系薄膜LEDを作製する際に、p型及びn型の微結晶を含有するシリコンカーボン膜を、ECRCVD法により成膜時のガス圧力 3×10^{-2} Torrとして作製し（他の堆積条件は上記と同様）、さらにi/n、p/i界面の非晶質シリコン窒化

6

膜の膜厚を10オングストローム、バンドギャップ5.7 eVとしたところ、図2と同様の発光スペクトルを印可電圧15Vで得ることができた。

【0021】

【発明の効果】本発明によりi/n、p/i界面に挿入された非晶質シリコン窒化膜の絶縁膜は、ECRCVD法で微結晶を含有するシリコンカーボン膜を作製する際の、水素によるエッチング性のダメージを防止する役目を果たし、良質な界面形成を実現する。この良質の界面形成により、p層から正孔が、n層から電子が高いエネルギーレベルから注入でき、発光スペクトルを短波長まで延ばすことができた。なお、i層に水素化非晶質シリコンカーボン膜を用いた場合より、水素化非晶質カーボン膜を用いた方がそのバンドギャップが広いと、更に短波長まで発光スペクトルを延ばすことができる。

【0022】また、本発明により、p型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜と、n型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜を 2.5×10^{-3} Torrから 5×10^{-2} Torrという従来のECRCVD法に比べ高い圧力で作製すると、活性な水素の平均自由行程が短くなり、前記の活性な水素によるエッチング性のダメージが低減され、10オングストローム程度に非晶質シリコン窒化膜の絶縁膜でも十分に良質な界面を形成できるようになった。このことにより、非晶質シリコン系薄膜LEDを用いたカラーディスプレイが可能になるものである。

【図面の簡単な説明】

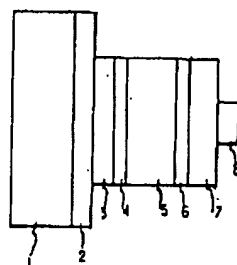
【図1】本発明の非晶質シリコン系薄膜LEDの構造図

【図2】本発明の非晶質シリコン系薄膜LEDの発光スペクトル図

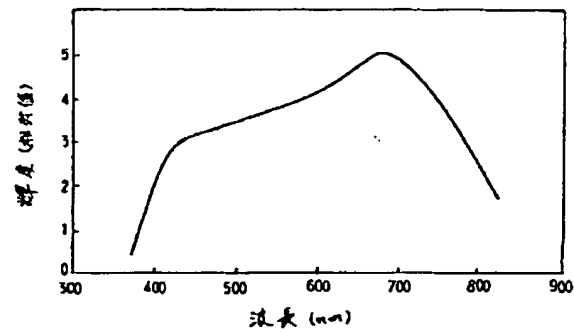
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 SnO_2
- 3 p型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜
- 4 非晶質シリコン窒化膜
- 5 i型の水素化非晶質シリコンカーボン膜
- 6 非晶質シリコン窒化膜
- 7 n型で微結晶を含有するシリコンカーボン膜
- 8 アルミ電極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 大谷 昇
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
本製鐵株式会社第一技術研究所内

(72)発明者 太田 泰光
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
本製鐵株式会社第一技術研究所内